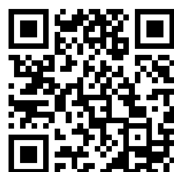
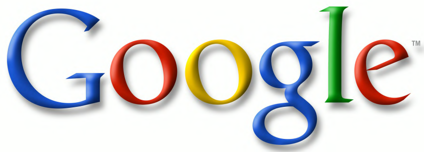
This is a reproduction of a library book that was digitized by Google as part of an ongoing effort to preserve the information in books and make it universally accessible.

Google books

http://books.google.com






## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.



Digitized by Google

Digitized by Google

JUN 5

Über
# Orthoamidoazoverbindungen
des
# Xylols und Pseudocumols.

Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

**Hohen philosophischen Fakultät der Universität Marburg**

vorgelegt von

Heinrich Jaenke

aus

**Höxter i. W.**

Marburg
Fr. Sömmering's Buchdruckerei
1888.

Digitized by Google

Digitized by Google

Nachstehende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Dem Direktor desselben, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Th. Zincke

sowie Herrn Privatdozent

Dr. W. Roser

bin ich für die freundliche Leitung und Unterstützung zu grösstem Dank verpflichtet.

Digitized by Google

Digitized by Google

# Einleitung.

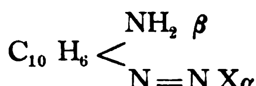
Die Orthoamidoazoverbindungen sind im hiesigen chemischen Institut in den letzten Jahren wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen.

Lawson[1]) zeigte zuerst, dass die durch Einwirkung von Diazosalzen auf β-Naphtylamin resultierenden Körper sich beim Kochen mit Säuren wie Diazoamidoverbindungen verhalten. Es wird β-Naphtylamin regeneriert, ein Phenol gebildet und Stickstoff abgespalten. Als eine weitere Eigentümlichkeit beobachtete er die Fähigkeit derselben, Acetyl- und Benzoylderivate zu liefern, was bei Körpern, die sich wie Diazoamidoverbindungen verhalten, noch nie bemerkt worden war, so dass es schon aus diesem Grunde nicht wahrscheinlich erschien, dass wirkliche Diazoamidoverbindungen vorlagen. Gegen Reduktionsmittel verhielten sich die aus β-Naphtylamin und Diazosalzen entstehenden Kombinationen denn auch in der That genau wie Amidoazokörper, indem sie durch Spaltung neben einem Amin o-Naphtylendiamin lieferten.

[1]) Inaugural-Dissertation, Marburg 1885.

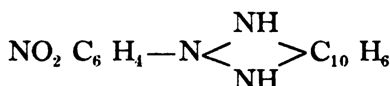
Digitized by Google

Die Arbeiten von Sachs[1]) über die Einwirkung der Diazotoluole und Diazophenole auf β-Naphtylamin ergaben sodann, dass die so entstehenden Verbindungen in ihrem Verhalten sich ganz den von Lawson untersuchten Körpern anschliessen. Bezüglich der Beständigkeit nur erwies sich, dass die Toluolderivate durch Säuren leichter zersetzt werden, wie die Phenolderivate, während sie bei der Reduktion ebenso leicht o-Naphtylendiamin lieferten. Auf Grund dieses Verhaltens konnten alle auf angegebene Weise aus β-Naphtylamin dargestellten Verbindungen als o-Amidoazoverbindungen angesehen werden, entsprechend der Formel:



$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH_2 \ \beta \\ N = N X\alpha \end{matrix}$$

Meldola[2]), der vorher schon die Reaktion des m-Diazonitrobenzols auf β-Naphtylamin und der sich davon ableitenden Derivate einer näheren Untersuchung unterzogen hatte, gibt an, dass die so dargestellte Verbindung mit salpetriger Säure kein Diazosalz gab, also auch keine $NH_2$ Gruppe enthalten kann, er erhielt vielmehr ein Nitrosoderivat und glaubte deshalb, in dem Körper eine Imidgruppe annehmen und ihm die Formel



$$NO_2C_6H_4{-}N < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > C_{10}H_6$$

zuschreiben zu müssen.

Diese Auffassung gewann an Interesse als Zincke[3])

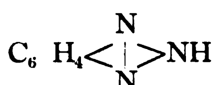
[1]) Inaugural-Dissertation, Marburg 1886.

[2]) Journ. chem. Soc. 1884. 107.

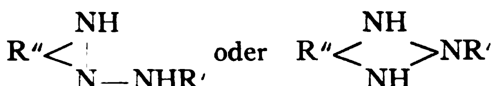
[3]) Ber. XVIII 3132.

Digitized by Google

bei der Einwirkung oxydirender Agentien auf diese Diazoderivate des β-Naphtylamins farblos bis schwach gelblich gefärbte Körper von grosser Beständigkeit erhielt. Dieselben entstehen aus den β-Naphtylaminderivaten durch den Verlust von zwei Wasserstoffatomen und gehören höchst wahrscheinlich der Klasse der Azimidoverbindungen an, in denen nach Griess eine eigentümliche Verkettung der drei Stickstoffatome angenommen werden muss, wie es die Formel



zeigt. Zincke sah deshalb jene Diazoderivate des β-Naphtylamins ebenso wie Meldola nicht als o-Amidoazoverbindungen, sondern als Wasserstoffverbindungen jener Azimidokörper an und bezeichnete sie als Hydrazimidoverbindungen, deren Konstitution er durch die allgemeinen Formeln



ausdrückt.

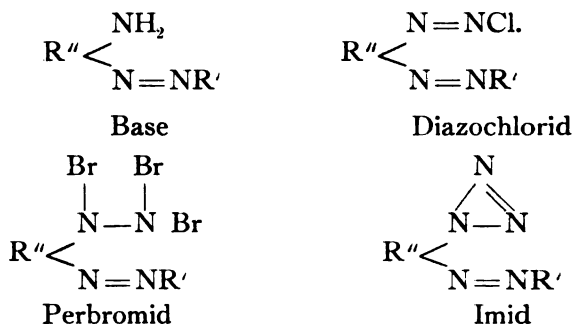
Selbstverständlich wurde durch das eigentümliche Verhalten der β-Naphtylaminderivate, welche ihres Überganges in o-Naphtylendiamin wegen als o-Amidoazoverbindungen erscheinen, die Aufmerksamkeit auf die o-Amidoazoverbindungen der Benzolreihe gelenkt und haben Zincke[1]) und Lawson dieselben von nun an mehrfach zum Gegenstand ihrer Untersuchungen gemacht. Sie fanden, dass sich die Salze

[1]) Ber. XIX 1452 und XX 1176.

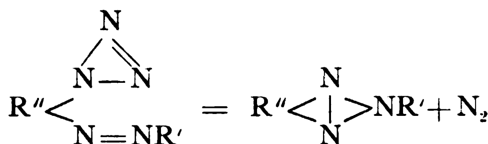
Digitized by Google

des o-Amidoazotoluols in alkoholischer Lösung sehr leicht diazotieren lassen, und dass sich die entstandenen Verbindungen in jeder Weise verhalten, wie die bekannten aromatischen Diazosalze; nur die Reduktion lieferte unerwartete Resultate.

Aus der Diazoverbindung erhielt man vermittelst Brom ein sehr schönes Perbromid, das beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak in Imid verwandelt wurde. Die Beziehungen der Diazosalze zu den Orthoamidoazoverbindungen konnten durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

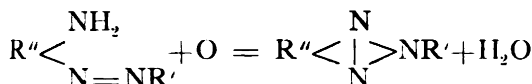



Beim Erhitzen für sich oder in Lösungen zerfiel das Imid in Azimid und Stickstoff, wie es folgende Formel zeigt:




Das nämliche Azimid wurde auch bei der Einwirkung oxydierender Agentien auf Orthoamidoazotoluol gewonnen und bildet sich aus diesem durch den Verlust

von zwei Wasserstoffatomen, die in Gestalt von Wasser austreten, wie es folgende Gleichung veranschaulicht:



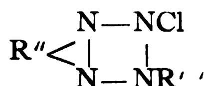
Gegen Reduktionsmittel verhielten sich die Diazosalze des o-Amidoazotoluols abweichend von den gewöhnlichen Diazosalzen. Während letztere Hydrazine liefern, entsteht bei jenen eine nichtbasische Verbindung von grosser Beständigkeit, welche zwei Wasserstoffatome weniger enthielt als das entsprechende Hydrazin. Das austretende Säureradikal wird durch ein Wasserstoffatom ersetzt, eine Addition von Wasserstoff findet aber nicht statt. Die entstehende Verbindung bezeichnete Professor Zincke als Diazohydrür; sie steht den Diazosalzen noch sehr nahe, da sie mit Brom das Perbromid zurück lieferte.

Zincke und Lawson warfen dann bei der Mitteilung ihrer Versuche die Frage auf, ob nicht die von ihnen, sowie von Meldola geäusserte Ansicht bezüglich der $\beta$-Naphtylaminderivate ausgedehnt werden müsse auf die o-Amidoazoderivate der Benzolreihe; letztere also auch als Hydrazimidoverbindungen anzusehen seien.

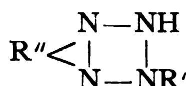
Die Oxydation derselben zu Azimiden findet dann in folgenden Formeln ihren leicht verständlichen Ausdruck:



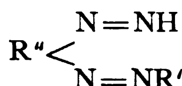
während das Diazochlorid durch



und das Hydrür durch

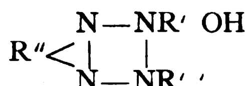


ausgedrückt werden muss. In der That spricht die Beständigkeit desselben für diese letztere Auffassung; man wird nicht wohl dem Diazohydrür die Formel



geben können.

Die Kombinationen der Diazoorthoamidoazoverbindungen mit Phenolen[1]) müssten dann zu Azoderivaten von der Formel



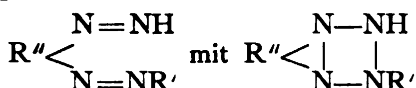
führen, welche gegen Reduktionsmittel sich eben verhalten sollten, wie das Diazohydrür. Das ist abe wie Zincke und Lawson nachweisen, durchaus nic der Fall, sie nehmen leicht Wasserstoff auf, geb dabei Amidophenole, gleichzeitig aber auch Azim

Demnach ist man also vorläufig nicht berec tigt den Diazoverbindungen des o-Amidoazotolu besondere Formeln zuzuschreiben.

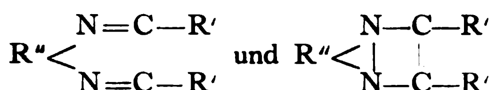
[1]) Ber. XX 1176.

Digitized by Google

Nur die Beständigkeit des Hydrürs spricht gegen die normale Auffassung. Wenn wir aber in diesem die ringförmige Bindung der Stickstoffatome annehmen, so finden wir, wie Zincke schon hervorgehoben hat, für die supponierte Desmotropie der Atomgruppen



ein Analogon bei der Bildung der Azine aus Diketonen und o-Diaminen, bei denen die Verbindungen



tautomer erscheinen.

Die Beobachtung von Lawson[1]) bei der Untersuchung der β-Naphtylaminderivate, dass dieselben keine basischen Eigenschaften besitzen und mit salpetriger Säure nicht reagieren, also keine Diazosalze bilden, die nach den oben erwähnten Arbeiten von Zincke und Lawson wohl mit Sicherheit auch bei diesen erwartet werden konnte, gab dann Veranlassung, nochmals diese Arbeiten wieder aufzunehmen.

Zincke[2]) und Lawson fanden auch, dass diese Verbindungen leidlich gut charakterisierte Salze bilden, dass sie diazotiert werden können, und diese Diazosalze bei der Reduktion Diazohydrüre geben, die den aus Orthoamidoazotoluol erhaltenen gleichen. Nicht gelungen ist die Darstellung der Diazoimide aus den

---

[1]) Inaugural-Dissertation, Marburg 1885.

[2]) Ber. XX 2896.

Digitized by Google

Perbromiden; auch die Zersetzungsprodukte dieser Imide, welche identisch sein mussten mit den Oxydationsprodukten der Azoverbindungen, konnten nicht beobachtet werden.

Damit fallen aber auch die Schranken fort, welche noch zwischen den oben erwähnten Azoverbindungen des $\beta$-Naphtylamin und den o-Amidoazoverbindungen der Benzolreihe vorhanden waren. Man wird von jetzt ab alle diese Verbindungen unter gemeinschaftliche Gesichtspunkte bringen müssen.

Wichtig erscheinen aber weitere Untersuchungen über o-Amidoazoverbindungen der Benzolreihe, und habe ich auf Veranlassung von Herrn Professo Zincke zunächst gemischte Orthoamidoazokörpe darzustellen versucht, um diese zu untersuchen; ic konnte derartige Verbindungen aber nicht erhalte und bin deshalb zur Orthoamidoazoverbindung de m-Xylidins und endlich zu der des Cumidins übe gegangen.

Aus meinen Versuchen ergibt sich nun folgende Durch Einwirkung von Diazoamidoverbindunge auf in der Parastellung substituierte aromatisc Basen erhielt ich auch bei vielfach abgeändert Versuchen[1]) keine gemischte Orthoamidoazokörper. A bemerkenswertes Resultat der Umlagerungen ist erwähnen, dass bei der Einwirkung von Diazoamid benzol auf salzsaures p-Toluidin o-Amidoazotolu entsteht.

Die Versuche mit Orthoamidoazoxylol und Ort amidoazocumol zeigten, dass diese sich sehr lei

[1]) Vergleiche später.

Digitized by Google

diazotieren lassen, und dass deren Diazoderivate den sonstigen Diazosalzen entsprechen. Mittelst Brom erhielt ich zwei schöne Perbromide, die beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak in Imide übergehen, und welch letztere beim Kochen ihrer essigsauren Lösungen in Azimide verwandelt werden. Bei der Reduktion der Diazosalze bildeten sich Diazohydrüre, welche grosse Beständigkeit gegen Reduktionsmittel und keine basischen Eigenschaften zeigten. Durch Oxydation des Orthoamidoazoxylols und Orthoamidoazocumols gelangte ich zu den nämlichen Azimiden, welche ich bei der Zersetzung der Imide beobachtet habe.

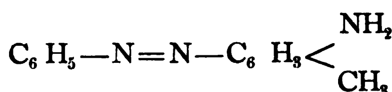
Digitized by Google

# Experimenteller Teil.

---

## A. Versuche zur Darstellung gemischter Orthoamidoazokörper.

In der Hoffnung durch Einwirkung von p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf Diazoamidobenzol nach der von E. Nölting und O. N. Witt [1]) angegebenen Methode zu Benzolazo-o-Amidotoluol



$$C_6H_5-N=N-C_6H_3<\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix}$$

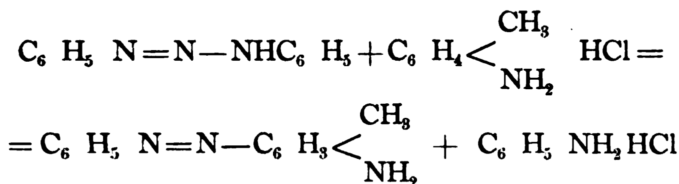
zu gelangen, wurde Diazoamidobenzol mit p-Toluidi und salzsaurem p-Toluidin genau so behandelt, wi es die genannten Chemiker für die Darstellung de o-Amidoazotoluols vorschreiben. Die Einwirkung ver läuft auch ziemlich glatt; das Reaktionsprodukt is leicht zu reinigen, erwies sich aber bei genauer Unte suchung — Analyse, Darstellung der Acetylverbindun Reduktion — als identisch mit dem o-Amidoazotolu

---

[1]) Ber. XVII 77.

Digitized by Google

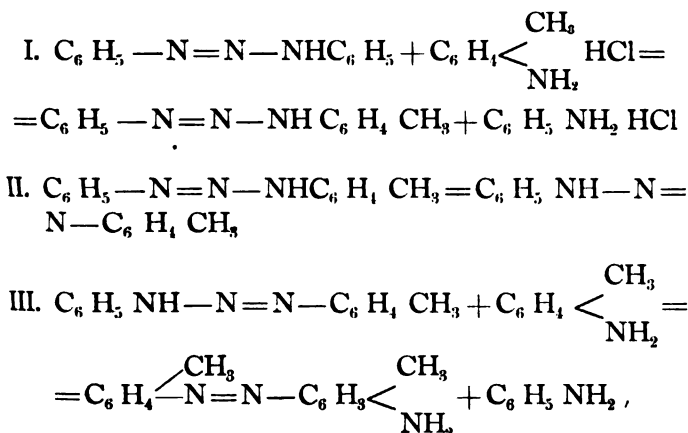
Die Umsetzung war also nicht nach folgender Gleichung vor sich gegangen



$$C_6H_5\,N=N-NHC_6H_5+C_6H_4{<}{}^{CH_3}_{NH_2}\;HCl=$$

$$=C_6H_5\,N=N-C_6H_3{<}{}^{CH_3}_{NH_2}\;+\;C_6H_5\,NH_2HCl$$

Es müssen hier vielmehr eine Reihe von Reaktionen stattgefunden haben, welche sich durch folgende Gleichungen wiedergeben lassen:



$$\text{I. } C_6H_5-N=N-NHC_6H_5+C_6H_4{<}{}^{CH_3}_{NH_2}\;HCl=$$

$$=C_6H_5-N=N-NH\,C_6H_4\,CH_3+C_6H_5\,NH_2\,HCl$$

$$\text{II. } C_6H_5-N=N-NHC_6H_4\,CH_3=C_6H_5\,NH-N=N-C_6H_4\,CH_3$$

$$\text{III. } C_6H_5\,NH-N=N-C_6H_4\,CH_3+C_6H_4{<}{}^{CH_3}_{NH_2}=$$

$$=C_6H_4{<}{}^{CH_3}_{N=N-C_6H_3{<}{}^{CH_3}_{NH_2}}+C_6H_5\,NH_2,$$

d. h. zuerst verdrängt das p-Toluidin aus dem Diazoamidobenzol den Anilinrest, die entstehende gemischte Verbindung ist aber nicht beständig, sondern lagert sich sofort in die beständige um (Gleichung II) und diese reagiert von Neuem mit einem Mol.-p-Toluidin und gibt o-Amidoazotoluol.

Anm. Das Diazotieren eines Amins durch eine Diazoverbindung ist ähnlich wie hier auch in anderen Fällen beobachtet

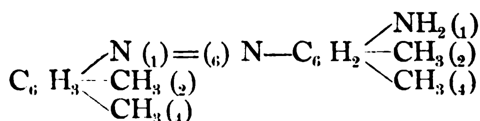
Digitized by Google

Es ist aber nicht gelungen, die bei der Reaktion entstehende gemischte Diazoamidoverbindung zu isolieren, obgleich viele Versuche zu diesem Zwecke angestellt wurden.

Trotzdem wird man kaum eine andere Interpretation geben können, welche ja auch mit dem, was man über die Struktur der gemischten Diazoverbindungen weiss, übereinstimmt.

Vergeblich sind auch alle Versuche gewesen durch Abänderung der Bedingungen oder durch Wahl anderer Ausgangspunkte eine gemischte o-Amidoverbindung zu erhalten; entweder blieb die angewandte Diazoamidoverbindung unverändert oder es trat Verharzung ein. Die Versuche wurden deshalb aufgegeben.

## B. Derivate des Orthoamidoazoxylols.



Die Darstellung des o-Amidoazoxylols geschah nach der von E. Nölting und S. Forel[1]) angegebenen Method durch Umlagerung entsprechender Mengen Diazoamido xylols, salzsauren Xylidins und Xylidins. Ausgehen vom unsymetrischen m-Xylidin, das C. A. F. Kah

worden: Diazobenzolsulfosäure gibt mit den Chlorhydraten d. Anilins und der Toluidine neben normalem Reaktionsverla eine Umsetzung in Diazobenzol resp. Diazotoluol und Sulfan säure (Ber. XV 2184); Diazobenzolsulfosäure und o-Phenylen amin gibt Azimidobenzol.

[1]) Ber. XVIII b. 2681.

Digitized by Google

baum in Berlin geliefert hatte, erhielt ich nicht das von Nölting und Forel dargestellte o-Amidoazoxylol vom Schmelzpunkte 78°, sondern einen allerdings auch in roten Nadeln krystallisierten Körper, dessen Schmelzpunkt jedoch bei 118—119° lag, nämlich das von Nietzky dargestellte gewöhnliche Amidoxylol. Die von demselben Xylidin bereitete Acetylverbindung [1]) besass nicht den erforderlichen Schmelzpunkt, derselbe lag viel niedriger. Erst das von dem Höchster Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning erhaltene unsymmetrische m-Xylidin entsprach den gestellten Bedingungen; das aus ihm bereitete o-Amidoazoxylol hatte den gewünschten Schmelzpunkt von 78°.

## Diazosalze des o-Amidoazoxylols.

Die Salze des o-Amidoazoxylols lassen sich sowohl in alkoholischer als auch in essigsaurer Lösung mit wässeriger Natriumnitritlösung leicht diazotieren, doch verdient im Allgemeinen die essigsaure Lösung den Vorzug. Die Diazotierung kann man auch mit salpetriger Säure vornehmen, ist jedoch, wenn nicht unbedingt nötig, weniger zu empfehlen, da man keinen Anhaltspunkt hat, wie lange eingeleitet werden muss, und infolge dessen durch event. zu langes Einleiten später starke Gasentwicklung eintritt, und dadurch die sonst fast quantitative Ausbeute wesentlich beeinträchtigt wird.

Zur Darstellung des chlorwasserstoffsauren Salzes wurden 2 Teile o-Amidoazoxylols in 30 Teilen absoluten Alkohols gelöst, 6 Teile konzentrierte Salzsäure

[1]) Soll bei 129° schmelzen. — Ber. XVIII b. 2677.



Digitized by Google

zugefügt und unter Abkühlung — kaltes Wasser genügt schon — so lange salpetrige Säure eingeleitet, bis Lösung eintrat. Aus der Flüssigkeit, die eine tief rotbraune Farbe angenommen hatte, krystallisierte beim Stehen das Diazochlorid in rosaroten mikroskopisch feinen Nadeln aus. Der Zusatz von Äther beschleunigt das Ausfallen nicht.

Das salpetersaure Salz wurde durch die Diazotierung des salzsauren Salzes und nachheriger Umsetzung mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 gewonnen. Es ist in Wasser und Alkohol weit schwerer löslich, als das chlorwasserstoffsaure Salz und krystallisiert in rotbraunen, stark schimmernden Blättchen aus.

Bei der Verbrennung ergaben 0,1828 gr Substanz bei 10° und 743 mm 26,4 cc N.

| Berechnet für $C_{16}H_{17}N_5O_3$ | Gefunden |
|---|---|
| N 21,4 | 21,6 |

Das schwefelsaure Salz bildet sich leicht durc Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch vc 1 Teil o-Amidoazoxylols, 15 Teilen absoluten Alkoho und 2—3 Teilen Schwefelsäure und krystallisiert ziegelroten tafelförmig ausgebreiteten Nadeln. I lässt sich jedoch weniger leicht abscheiden als d anderen Salze.

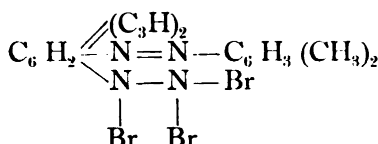
Gegen Wasser und Alkohol verhalten sich c Diazoverbindungen des o-Amidoazoxylols insofern v andere Diazosalze, als unter Stickgasentwickelu eine Zersetzung eintritt. Dieselbe verläuft aber ni glatt und hat stets harzige Produkte geliefert.

Auch bei Gegenwart von Zinkstaub wurde alkoholische Lösung der Diazosalze rasch zerse

Digitized by Google

Auf Zusatz von Wasser fiel aus der abfiltrierten Flüssigkeit ein Körper, der identisch war, mit dem später zu beschreibenden m-p-Azoxylol.[1])

## Perbromid.



Durch Versetzen der Diazoazoxylolchloridlösung mit überschüssigem Bromwasser fiel das Perbromid in blutroten mikroskopisch feinen Nadeln aus, die sich beim Stehen der Flüssigkeit in kompaktere Krystalle verwandeln. Dieselben schmelzen bei 127—129° unter gleichzeitiger Zersetzung.

Zur Bestimmung des Brom-Gehaltes wurden 0,1322 gr Substanz nach Carius im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber auf 270° eine Stunde lang erhitzt und lieferten 0,1435 Ag Br.

| Berechnet für $C_{16} H_{17} N_4 Br_3$ | Gefunden |
|---|---|
| 47,5 | 46,29 |

## Chlorjodid.

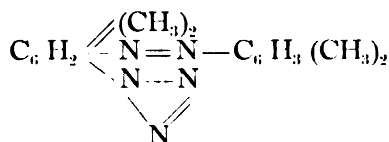
Diese Verbindung entsteht aus den beschriebenen Diazolösungen, wenn dieselben in essigsaurer Lösung mit überschüssiger Chlorjodlösung versetzt wurden. Sie krystallisiert in feinen orangefarbenen Nadeln, die bei 131—132° unter Zersetzung schmelzen. Zwei Analysen gaben keinen befriedigenden Aufschluss über den Gehalt an Chlor und Jod.

[1]) Vergleiche später.

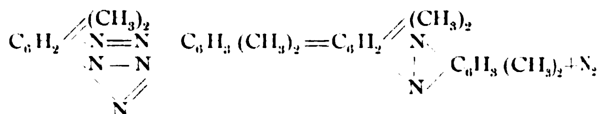


Digitized by Google

## Imid.



Zur Darstellung dieser Verbindung wird das oben beschriebene Perbromid oder Chlorjodid in einem Kolben mit Äther übergossen und vorsichtig unter Abkühlung mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak digeriert, wobei wenig oder gar keine Stickgasentwickelung bemerkbar sein darf. Nachdem das gebildete Bromammonium oder Chlorjodammonium abfiltriert ist, lässt man den Äther verdunsten. Durch Umkrystallisieren des rückständigen Produktes aus Petroleumäther erhält man das Imid in Gestalt von roten strahlenförmig angeordneten Nadeln. Durch vorsichtiges Lösen in Äther und Abdunsten desselben kann man dasselbe auch in grossen monoklinen Krystallen gewinnen, die bei 77° schmelzen. Erhitzt man höher, so zersetzt sich die Schmelze bei 85° unter beständiger Abspaltung von Stickstoff, welche Zersetzung bei 140—150° am stärksten ist. Beim Berühren mit konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Imid mit rotbrauner Farbe auf und zersetzt sich augenblicklich; ebenso tritt diese Zersetzung beim Erhitzen in Lösungen ein. Sie ist eine glatte und vollzieht sich nach der Gleichung:



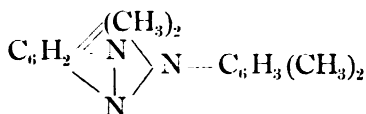
Digitized by Google

Der entstehende Körper ist identisch mit dem gleich zu beschreibenden Azimid.

Eine Analyse des Imids ergab von 0,1648 gr Substanz bei 11° und 756 mm 34,6 cc N.

| Berechnet für $C_{16}H_{17}N_5$ | Gefunden |
| --- | --- |
| N 25,1 | 24,9. |

**Azimid.**



Man löst 1 gr o-Amidoazoxylol in 20 gr Eisessig und versetzt die abgekühlte Lösung vorsichtig mit einigen Tropfen einer gesättigten wässrigen Lösung von Kaliumbichromat, wobei genau darauf zu achten ist, dass keine Erwärmung und infolge dessen auch keine Verharzung eintreten darf. Nach Zusatz von Wasser und wenig Salzsäure fällt das Azimid oder Oxydationsprodukt als krystallinisch schwarzer oder tiefgrauer Niederschlag aus, der durch mehrmaliges Kochen mit Tierkohle zuerst in essigsauer, später in methyl-alkoholischer Lösung gereinigt wird.

Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in hellgelben, metallisch glänzenden monoklinen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 83—85° liegt.

Die ausgeführten Analysen ergeben folgende Zahlen:

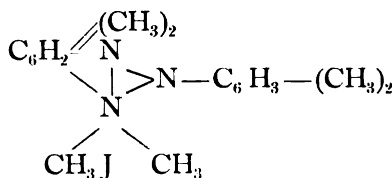
1) 0,1804 gr Substanz lieferten 0,5056 gr $CO_2$ und 0,0125 gr $H_2O$.

Digitized by Google

2) 0,1954 gr Substanz lieferten bei 10° und 744 mm 28,2 cc N.

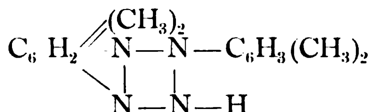
| Berechnet für $C_{16}\ H_{17}\ N_3$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 76,5 | 76,49 |
| H | 6,8 | 6,9 |
| N | 16,7 | 16,8 |

Der Versuch, durch Addition eine Ammoniumverbindung von der Formel



zu erhalten, war vergebens. Denn als ich das Azimid mit Methylalkohol und Jodmethyl im Rohre einschloss und eine Stunde lang auf 100° erhitzte, krystallisierte beim Erkalten die unveränderte Verbindung in grossen Prismen wieder aus.

## Diazohydrür.



2 gr o-Amidoazoxylol wurden in 40 gr Essigsäu gelöst, 6 gr konzentrierte Salzsäure zugefügt und n 0,8 gr Natriumnitrit, die in möglichst wenig Wass gelöst waren, unter gleichzeitigem Kühlen mit kalte Wasser diazotiert. Die zur vollständigen Diazotieru zweckmässig etwas gestandene Lösung wurde r Alkohol verdünnt und mit Zinnchlorür versetzt, wor

Digitized by Google

die vorher braunrote Färbung sofort in eine hellgelbe übergeht. Ist die Diazotierung bei sehr niedriger Temperatur vorgenommen, so fällt beim Zusatz von Zinnchlorür ein dicker, orangefarbiger, flockiger Niederschlag aus, der wahrscheinlich aus dem Zinndoppelsalz besteht, durch Erwärmen der Flüssigkeit aber nach kurzer Zeit sich löst. Durch Ausfällen mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure erhält man das Reduktionsprodukt in Gestalt hellgelber, feiner Nadeln, die aus Alkohol unkrystallisiert in graugelbe monokline Prismen übergehen und bei 136 bis 137° schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Essigsäure und Benzol leicht, in Petroleumäther und Benzin weniger leicht löslich.

Die Reduktion kann auch mit schwefliger Säure oder schwefligsaurem Alkali vorgenommen werden, Zinnchlorür verdient aber erfahrungsgemäss den Vorzug.

Die ausgeführten Analysen mit Kupferoxyd ergaben folgende Resultate:

1) 0,1513 gr Substanz lieferten 0,3958 $CO_2$ und 0,0936 gr $H_2O$.

2) 0,1618 gr Substanz lieferten bei 9° und 744 mm 28,9 cc N.

Hiernach berechnet sich in Prozenten für

| $C_{16}H_{18}N_4$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 72,18 | 71,84 |
| H | 6,76 | 6,87 |
| N | 21,05 | 21,1 |

Das Diazohydrür zeigt keine basischen Eigenschaften, es krystallisiert aus heisser konzentrierter Salzsäure unverändert wieder aus. Brom wirkt sehr

Digitized by Google

leicht ein, es verwandelt das Reduktionsprodukt in alkoholischer oder essigsaurer Lösung sofort in das oben beschriebene Perbromid, sodass durch die charakteristischen Eigenschaften des letzteren auf diesem Wege selbst kleine Quantitäten erkannt werden können.

Ein Acetylderivat konnte ich nicht erhalten. Denn sowohl beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, als auch mit Acetylchlorid bei 55° am umgekehrten Kühler während einer Stunde lang, erhielt ich stets das unveränderte Reduktionsprodukt.

Beim Einschliessen mit Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohre und einstündigem Erhitzen auf 100° gewann ich allerdings einen bedeutend niedriger schmelzenden Körper, derselbe konnte aber nicht gereinigt und daher auch nicht analysiert werden.

Ebenso erfolglos war der Versuch nach Eugen Bamberger[1]) und W. Lodter ein Hydroderivat zu gewinnen. Denn aus der kochenden mit Natrium versetzten alkoholischen Lösung vom Diazohydrür fiel nach Zusatz von Essigsäure und Wasser die unveränderte Verbindung wieder aus.

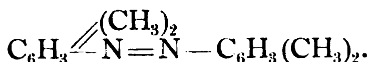
Auch kann man den Körper in alkolischer Lösung andauernd mit Zinnchlorür kochen, ohne dass Veränderung zu beobachten wäre.

Oxydierende Agentien wirken dagegen energisch ein und lieferten

[1]) Ber. XX. 1703.

Digitized by Google

## m-p-Azoxylol.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Diazohydrür in absolutem Alkohol gelöst und unter Erhitzen solange frisch gefälltes Silberoxyd hinzugesetzt, bis keine Stickgasentwickelung mehr bemerkbar war. Die Flüssigkeit färbte sich hellrot und zeigte einen deutlichen Geruch nach Aldehyd oder Acetal. Nachdem das reduzierte Silber abfiltriert war, fielen auf Zusatz von Wasser kleine hellrote Nädelchen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 46—47°. Die erhaltene Verbindung war ein Azoxylol und gehört der m-p-Reihe an. Die Bildung ist wohl so zu verstehen, dass eine Diazoverbindung entsteht, welche durch den vorhandenen Alkohol unter Abspaltung von Stickstoff und Bildung von Aldehyd in Azoxylol übergeht.

Eine Analyse zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes ergab folgendes Resultat:

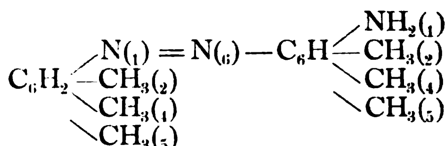
0,1103 gr Substanz lieferten bei 11° und 733 mm 11,6 cc N.

| Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2$ | Gefunden |
|---|---|
| 11,7 | 12,08. |

Die Verbindung ist, wie schon oben angegeben, identisch mit derjenigen, welche durch Einwirkung von Zinkstaub auf alkoholische Lösung der Diazosalze entsteht.

Digitized by Google

## C. Derivate des O-Amidoazocumols.



Das o-Amidoazocumol wurde nach der von Nölting und Baumann [1] angegebenen Vorschrift durch Umwandelung der Diazoamidoverbindung dargestellt.

Im Laufe der mehrfachen Bereitung habe ich einige Beobachtungen gemacht, die ich nicht unerwähnt lassen möchte, und die bei späteren Darstellungen vielleicht Zeit und Arbeit ersparen lassen.

Zunächst habe ich zum Aussalzen des Diazoamidocumols nicht, wie Witt angiebt, auf 10 gr Cumidin 12 gr essigsaures Natrium gebraucht, sondern musste, um befriedigende Ausbeute zu erzielen, mindestens die zwei und eine halb fache Menge des zugesetzten Cumidins anwenden. Auch sind alle sonstigen einfacheren Verfahren, Diazoamidocumol darzustellen, nicht zu empfehlen. Denn nach der von Staedel [2] angegebenen Methode erhält man sehr schlechte Ausbeuten. Ebenso ist der Erfolg ein ungenügender, wenn man versucht, salzsaures Cumidin mit einem entsprechenden Gemisch von Natriumnitrit und Kalilauge in der Kälte zu diazotieren. Anscheinend ist die Ausbeute nach letzterem Verfahren eine sehr befriedigende. Später stellte sich jedoch heraus, dass das erhaltene Produkt zum grössten Teil unverändertes Cumidin war, das nur durch das wirklich in geringer Menge

[1]) Ber. XVIII. a. 1145.
[2]) Ber. XIX. b. 1953.

Digitized by Google

entstandene Diazoamidocumol gelb gefärbt war. Im Übrigen kann das rohe, umgelagerte Produkt, wenn von ziemlich reinem Cumidin ausgegangen ist, gleich aus Alkohol umkrystallisiert werden, sodass es, wie Witt angiebt, unnötig ist, es erst mit Äther aufzunehmen.

## Diazosalze.

Die Salze des o-Amidoazocumols lassen sich ebenso wie die des o-Amidoazoxylols in alkoholischer Lösung mit Natriumnitritlösung oder salpetriger Säure diazotieren, doch ist es mir nicht gelungen, eine genügende Ausbeute zu erzielen.

Sehr leicht erhält man dagegen diese Diazosalze, wenn das Amidoazocumol in Essigsäure gelöst, überschüssige Säure zugefügt und salpetrige Säure eingeleitet wird. Die Salze krystallisieren dann beim Stehen aus oder lassen sich durch Zusatz von wenig Wasser abscheiden.

Zur Darstellung des salzsauren Salzes wurden 3 gr o-Amidoazocumol in 45 gr absolutem Alkohol gelöst, mit 9 gr konzentrierter Salzsäure ins Salz verwandelt und bis zur vollständigen Lösung salpetrige Säure eingeleitet. Nach einigem Stehen scheidet sich das Diazochlorid in kleinen orangefarbigen Blättchen ab. Durch vorsichtiges Zufügen von Platinchlorid fällt das Platindoppelsalz in rosaroten, kleinen, hellglänzenden Krystallen aus. Beim Einleiten von salpetriger Säure muss man auch hier, wie schon oben bei den Xylolderivaten angegeben ist, sehr vorsichtig sein, zumal die entsprechenden Cumolverbindungen bei weitem nicht dieselbe Beständigkeit zeigen.

Da das o-Amidoazocumol in Alkohol sehr schwer löslich ist, habe ich von nun an stets Essigsäure als

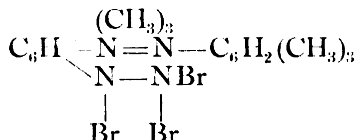
Digitized by Google

Lösungsmittel gebraucht und verfuhr zur Darstellung des salpetersauren Diazosalzes folgendermaassen: 1 gr der Base wurde in 10 gr Eisessig gelöst, 3 gr konzentrierte Salzsäure zugefügt und unter Abkühlung salpetrige Säure bis zur Lösung eingeleitet. Durch Salpetersäure von spez. Gewicht von 1,4 wurde das Diazochlorid dann umgesetzt. Das gebildete salpetersaure Diazocumol schied sich in rotbraunen glänzenden Blättchen aus und war viel schwerer löslich, als das chlorwasserstoffsaure Salz.

Eine Bestimmung des Stickstoffgehaltes ergab von 0,1162 gr Substanz bei 13° und 753 mm 21,0 cc N.

| Berechnet für $C_{18}H_{21}N_5O_3$ | Gefunden |
|---|---|
| N 19,8 | 20,6 |

**Perbromid.**



Diese Verbindung entsteht aus den beschriebenen Diazosalzen, wenn dieselben in essigsaurer Lösung mit überschüssigem Bromwasser versetzt werden — analog der Bildung des Perbromids des o-Amidoazoxylols. Es scheidet sich in blutroten Nadeln aus, die bei 122—124° unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzen.

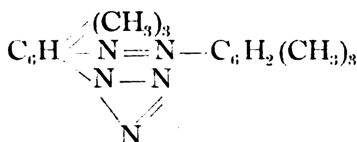
Zur Analyse wurden 0,3253 gr Substanz mit Kalk geglüht, die salpetersaure Lösung auf 1 Liter verdünnt und in zwei gleiche Teile geteilt, von denen der eine maassanalytisch mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung bestimmt wurde. Es wurden 9,26 cc verbraucht,

Digitized by Google

0,07408 gr Brom entsprechend, die in Prozenten umgerechnet 45,5 ergaben, während die Berechnung 45,02 Prozent verlangte.

Der andere Teil wurde gewichtsanalytisch bestimmt und ergab 45,3 Prozent Brom.

## Imid.



Diese Verbindung, welche durch ihr Verhalten beim Erhitzen und bei der Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure so charakteristisch ist — sie verpufft nämlich unter Ausstosung eines dicken, weissen Rauches — bildet sich, wenn das Perbromid bei niedriger Temperatur mit alkoholischem Ammoniak digeriert wird, oder besser, wenn dasselbe mit Äther übergossen und dann mit alkoholischem Ammoniak behandelt wird. Es findet höchst schwache Entwickelung von Stickstoff und fast momentan die Bildung des Imids statt. Zur Reinigung löst man es in Äther, setzt ein gleiches Volumen absoluten Alkohols hinzu und lässt langsam verdunsten. Es krystallisiert dann die Verbindung in langen, dicken, roten Nadeln aus, die bei 90—91° unter Abspaltung von Stickstoff und Übergang in das später beschriebene Azimid schmelzen. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Azimids wurde bei 82—85° beobachtet.

Die Analysen des unbeständigen und bei längerem

Digitized by Google

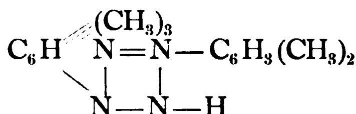
Liegen sich zersetzenden Diazoimids ergaben folgende Zahlenwerte:

1) 0,1860 gr Substanz lieferten 0,4741 gr $CO_2$ und 0,1240 $H_2O$.

2) 0,3300 gr Substanz lieferten bei 18° und 749 mm 64,7 cc N.

| Berechnet für $C_{18}H_{21}N_5$ | Gefunden |
|---|---|
| C 70,4 | 69,9 |
| H 6,8 | 6,6 |
| N 22,8 | 22,3. |

## Diazohydrür.




Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man ähnlich wie bei der Bereitung des Diazohydrürs des o-Amidoazoxylols.

Es werden 2 gr o-Amidoazocumol in 12 gr Essigsäure gelöst, überschüssige konzentrierte Salzsäure zugefügt und der Brei unter gleichzeitiger Kühlung mit 0,4 gr Natriumnitrit diazotiert. Zweckmässiger leitet man aber auch hier bis zur Lösung salpetrige Säure ein. Die klare, dunkelrot gefärbte Flüssigkeit wird zu einer warmen Mischung von wenig Eisessig und Zinnchlorür gegeben, wodurch man sofort oder nach einigem Erwärmen eine hellgelbe Lösung erhalten muss. Das entweder durch Auskrystallisieren oder Fällen mit Wasser erhaltene Reduktionsprodukt

Digitized by Google

oder Diazohydrür krystallisiert aus Alkohol in glänzend weissgrauen, kleinen, sechsseitigen Täfelchen oder verhältnismässig dicken monoklinen Prismen, die bei 151—153° schmelzen. In Alkohol ist der Körper ziemlich leicht, ebenso in Benzol, in Äther und Benzin dagegen sehr schwer löslich.

Die ausgeführten Analysen lieferten folgendes:

1) 0,1227 gr Substanz gaben 0,3305 gr Kohlensäure und 0,0814 gr Wasser,

2) 0,1288 gr Substanz gaben bei 11° und 749 mm 20,5 cc N.

| | Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 73,47 | 73,46 |
| H | 7,48 | 7,37 |
| N | 19,04 | 18,7. |

Die sonstigen Eigenschaften sind dem entsprechenden Xylolderivat sehr ähnlich.

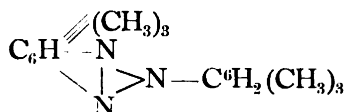
Die Verbindung zeigt keine basischen Eigenschaften, sie ist gegen kochende Salzsäure indifferent und krystallisiert unverändert wieder aus.

Brom wirkt leicht ein und verwandelt das Produkt in essigsaurer Lösung sofort in das oben beschriebene Perbromid.

Durch vorsichtige Oxydation der essigsauren Lösung mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) erhält man das oben analysierte salpetersaure Salz.

Digitized by Google

**Azimid.**




Wie schon beim Imid gesagt wurde, spaltet dasselbe beim Erhitzen in seinen Lösungen Stickstoff ab. Kocht man daher dasselbe mit Essigsäure, so entfärbt sich nach kurzer Zeit die Lösung — mit absolutem Alkohol erst nach längerem Erhitzen — und nach einigem Stehen eventuell nach Zusatz von wenig Wasser scheiden sich grosse, weissgraue, glänzende Blättchen ab, deren Schmelzpunkt bei 83—85° liegt.

Denselben Körper erhält man durch direkte Oxydation des o-Amidoazocumols.

Zu dem Zwecke löst man 1 gr o-Amidoazocumol in 20 gr Eisessig und giebt zu der die Base in fein verteiltem Zustande enthaltenden und wohl abgekühlten Lösung vorsichtig einige Tropfen einer gesättigten wässrigen Auflösung von Kaliumbichromat.

Die grüne Farbe der Flüssigkeit durch das gelöste Chromoxydsalz muss deutlich hervortreten. Eine teilweise Zersetzung ist hierbei aber kaum zu vermeiden. Beim Versetzen der Lösung mit Wasser und etwas Salzsäure scheidet sich dann das Oxydationsprodukt in dunklen flockigen Massen ab, die nach mehrmaligem Kochen mit Tierkohle in essigsaurer Lösung hellgrau werden. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol zeigt die ganz hellgrau gewordene Verbindung denselben Schmelzpunkt, wie das durch Kochen der essigsauren Lösung des Imids gewonnene

Digitized by Google

Spaltungsprodukt und besitzt auch dessen sonstige physikalischen Eigenschaften.

Die Oxydationen mit Bleisuperoxyd oder Kaliumpermanganat sind nicht zu empfehlen.

Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1599 gr Substanz lieferten bei 11° und 733 mm 21,6 cc N.

| Berechnet für $C_{18} H_{21} N_3$ | Gefunden |
| --- | --- |
| N 15,05 | 15,6. |

---

Digitized by Google

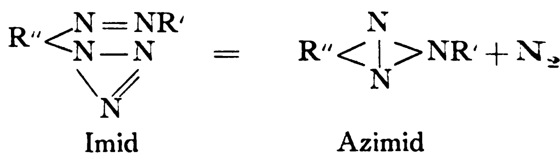
# Schlusswort.

Als wesentliche Resultate vorliegender Untersuchungen sind kurz folgende hervorzuheben:

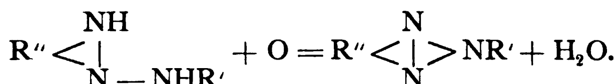
1) Durch Einwirkung von Diazoamidoverbindungen auf in der Parastellung substituierte aromatische Amine bilden sich keine gemischten o-Amidoazokörper. Bei der Umlagerung von Diazoamidobenzol mit salzsaurem p-Toluidin und p-Toluidin entsteht Amidoazotoluol.

2) Die Diazoderivate des o-Amidoazoxylols und o-Amidoazocumols schliessen sich in ihrem Verhalten ganz den von Zincke und Lawson untersuchten Abkömmlingen des o-Amidoazotoluols und denen des Benzol- azo- $\beta$-Naphtylamins an.

Die o-Amidoazoverbindungen lassen sich leicht diazotieren, die entstehenden Verbindungen zeigen das allgemeine Verhalten von Diazokörpern. Sie geben Perbromide und Imide. Letztere zeigen das charakteristische Verhalten, dass sie in erhitzten Lösungen in Azimide übergehen, wie es folgende Formel veranschaulicht:



Zu denselben Azimiden führt die direkte Oxydation der Basen, eine Reaktion, die ihren Ausdruck findet in der Gleichung:

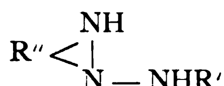


$$R'' <\begin{matrix} NH \\ | \\ N - NHR' \end{matrix} + O = R'' <\begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix}> NR' + H_2O.$$

Die bei der Reduktion erhaltenen Körper zeigen dasselbe Verhalten und dieselbe Beständigkeit, wie die schon dargestellten Diazohydrüre.

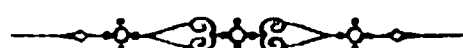
Bezüglich der Konstitution der untersuchten Verbindungen lag keine Veranlassung vor, denselben eine andere Auffassung zu Grunde zu legen, als wie Zincke und Lawson für die von ihnen behandelnden o-Amidoazokörper gegeben haben.

Die direkte Oxydation des o-Amidoazoxylols und o-Amidoazocumols zu Azimiden lässt auch hier wieder die Vermutung aufkommen, dass den Orthoamidoazoverbindungen nicht die bisherige Konstitution zuzuschreiben ist, nach der in ihnen eine $NH_2$gruppe vorkommt, sondern dass sie nach der Formel



$$R'' <\begin{matrix} NH \\ | \\ N - NHR' \end{matrix}$$

reagieren, also als Hydrazimidoverbindungen aufgefasst werden müssen.



Digitized by Google

Digitized by Google

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE STAMPED BELOW

AN INITIAL FINE OF 25 CENTS
WILL BE ASSESSED FOR FAILURE TO RETURN THIS BOOK ON THE DATE DUE. THE PENALTY WILL INCREASE TO 50 CENTS ON THE FOURTH DAY AND TO $1.00 ON THE SEVENTH DAY OVERDUE.

CALIF. HALL

APR 7 1938

3Nov'64

REC'D LD

OCT 20'64-6PM

FEB 29 1979

REC. CIR. SEP 6 '78

LD 21-95m-7,'37

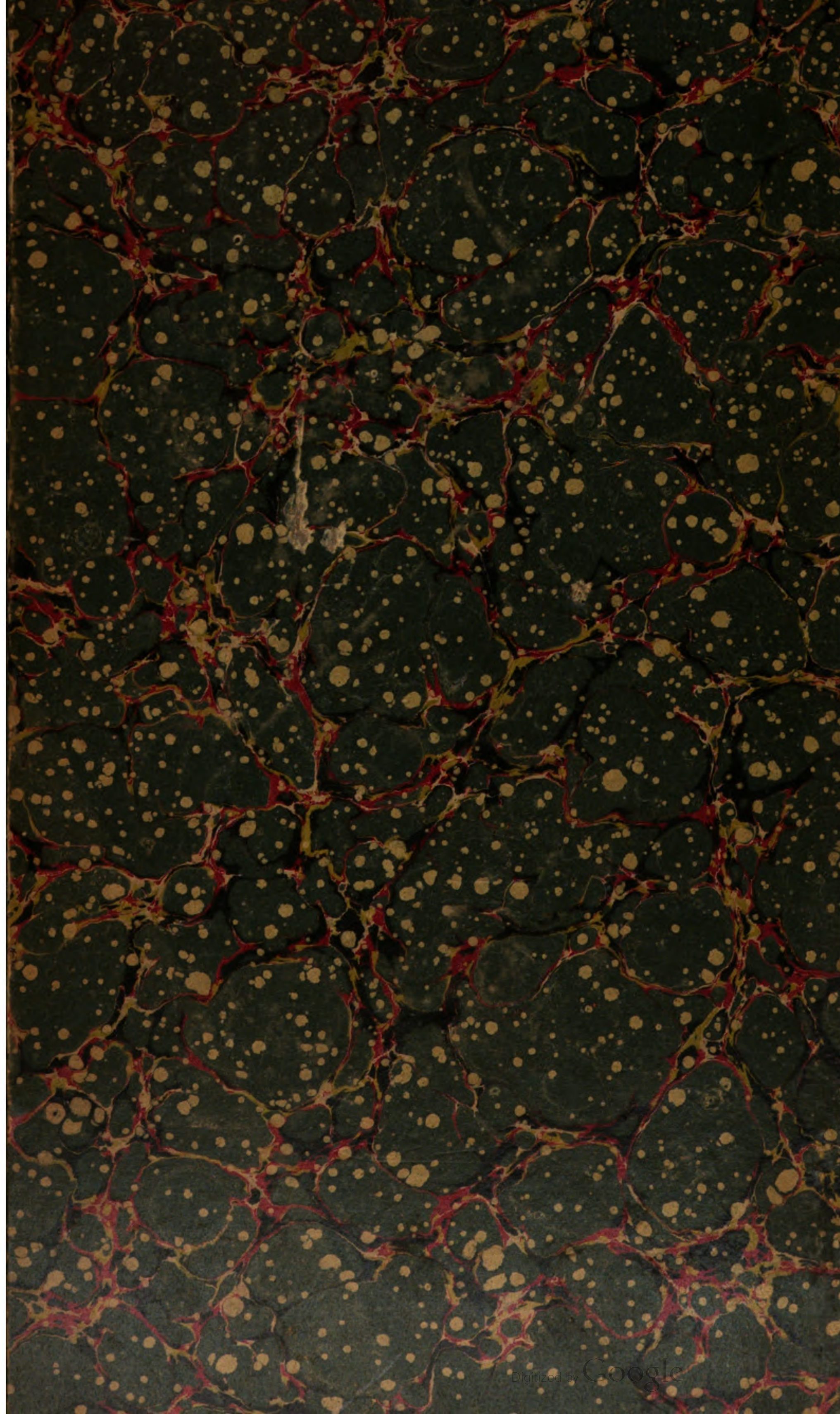



40603

AC831
M3
v.5

UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

Digitized by Google


Digitized by Google